

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d, 7/42

C 09 b, 57/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 q, 24

22 a, 57/00

10

11

Offenlegungsschrift 2049 527

21

Aktenzeichen: P 20 49 527.6

22

Anmeldetag: 8. Oktober 1970

43

Offenlegungstag: 22. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 8. Oktober 1969

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 80539-69

54

Bezeichnung: Neue Fluoran-Derivate und Verfahren zu deren Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Fuji Photo Film Co., Ltd., Kanagawa (Japan)

Vertreter: Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dr.;
Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,
8000 München und 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Kimura, Shiro; Kobayashi, Teruo; Ishige, Sadao;
Ashigara-Kamigun, Kanagawa (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DI 2049 527

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN HAMBURG

2049527

TELEFON: 55 54 76
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 15,
NUSSBAUMSTRASSE 10

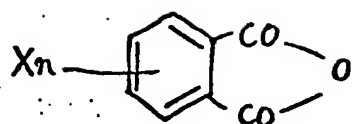
8. Oktober 1970

W. 40 133/70 - Ko/N

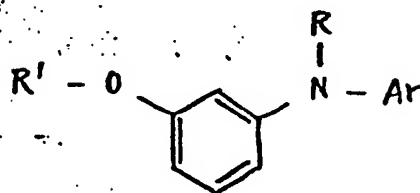
Fuji Photo Film Co. Ltd.,
Ashigara Kamigun, Kanagawa, Japan

Neue Fluoran-Derivate und Verfahren zu deren Herstellung

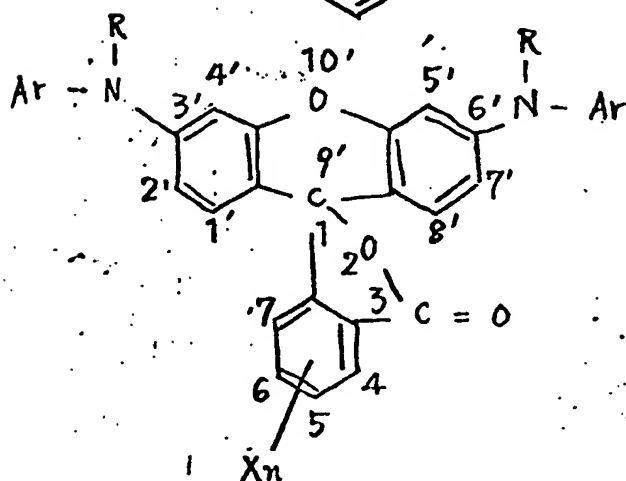
Die vorliegende Erfindung betrifft farblose Fluoran-Derivate und ein Verfahren zu deren Herstellung. Insbesondere befasst sich die Erfindung mit einem Verfahren zur Herstellung farbloser Fluoran-Verbindungen der folgenden Formel (III), wobei ein Phthalsäureanhydrid der folgenden Formel (I) mit einem N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenol der Formel (II) kondensiert wird:



(I)



(II)



(III)

In den obigen Formeln bedeutet X ein Halogenatom, n eine ganze Zahl von 1 bis 4 als Zahl der Halogenatome, R eine Alkylgruppe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen, Ar eine Arylgruppe und R' ein Wasserstoffatom, eine Acylgruppe, einen Arylsulfonylrest, eine Alkylgruppe oder eine Aralkylgruppe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen.

Die so erhältlichen Fluoranverbindungen der allgemeinen Formel (III) sind selbst im wesentlichen farblos, werden jedoch bei Kontakt mit festen Säuren, wie Bentonit, Zeolit, sauren Tonen und Trimagnesiumsilicat, organischen sauren Stoffen, wie Benzoesäure, Benzolsulfonsäure und Phenol, sowie Mineralsäuren, wie Salzsäure,

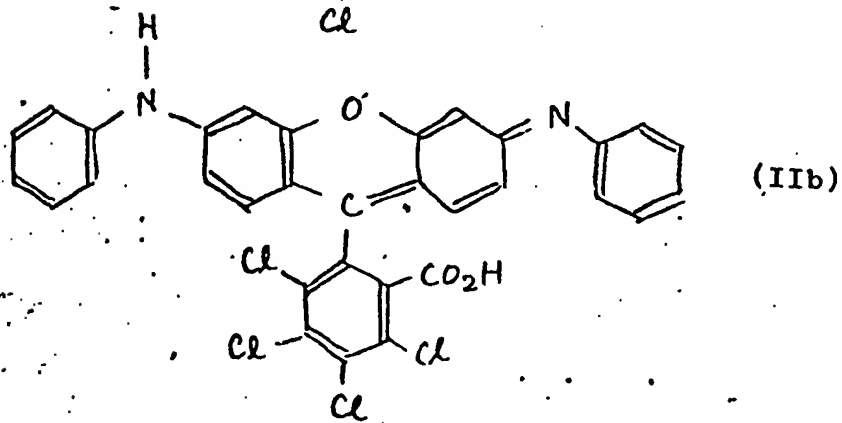
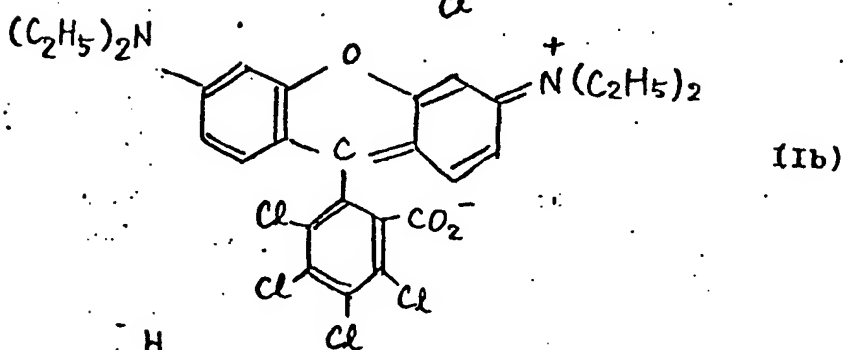
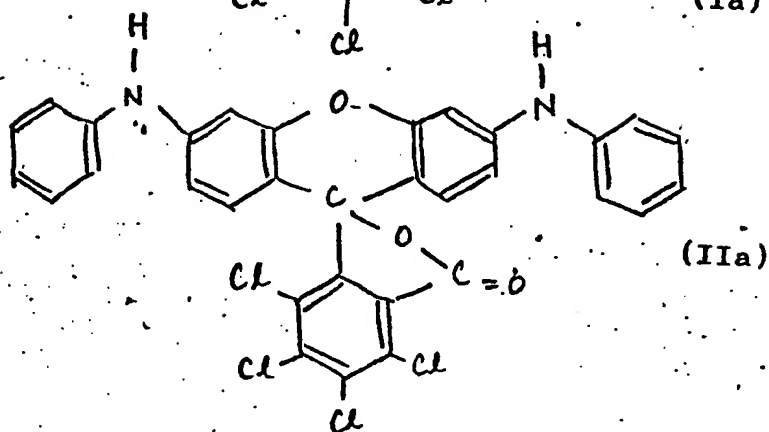
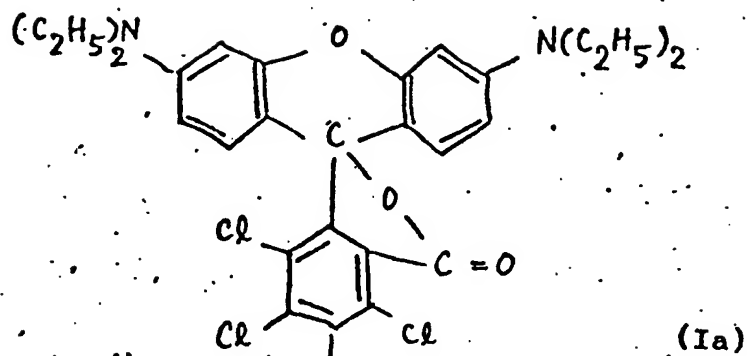
Schwefelsäure und Perchlorsäure, d. h. sogenannten Elektronenakzeptoren, sofort verfärbt, und zwar je nach dem sauren Material von Purpur bis Blau.

Die Fluoranverbindungen der allgemeinen Formel (III) sind lichtbeständig und beständig gegenüber normalen atmosphärischen Einflüssen, d. h. dass durch derartige Einflüsse die Fähigkeit zur Farbveränderung nicht geschmälert wird und keine Zersetzung eintritt.

Auch der nach der Berührung mit dem Elektronen anziehenden Material gebildete Farbstoff ist sehr lichtecht. Die Fluoranverbindungen der obigen Formel (III) sind daher brauchbar als Vorprodukte oder Farbbildner in druckempfindlichen, druck- und wärmeempfindlichen und lichtempfindlichen Kopierpapieren (diese werden entwickelt, indem man sie unter Druck, unter Erwärmen oder unter Bestrahlung mit dem Elektronen anziehenden Material in Berührung bringt).

Es sind bereits verschiedene, den Verbindungen der Formel (III) analoge Verbindungen bekannt, siehe "Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie", Band 19, Seite 349. Diese Verbindungen entsprechen den folgenden Formeln Ia und IIa; sie können nicht als farblose Kristalle erhalten werden, und sie sind vielmehr durch die Formeln Ib und IIb wiederzugeben, die Farbstoffe darstellen.

2049527

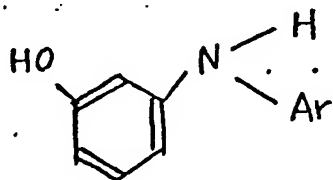


109817/2270

Es wurde nun gefunden, dass der Ersatz der Dialkylaminogruppe bzw. der Monoarylamino-Gruppe in den Stellungen 3' und 6' des Fluorans durch N-Alkyl-N-arylamino-Gruppen den Lactonring stabilisiert, so dass die erfindungsgemässen Verbindungen farblose Produkte darstellen.

Der Grund dafür, dass die Verbindung (Ia) nicht farblos ist, liegt darin, dass die Struktur (Ib) wegen der hohen Elektronendichte am Stickstoffatom stabiler ist. Die Verbindung (IIa) kann nicht in farbloser Form vorliegen, weil die Chinoidstruktur (IIb) auf Grund der Anwesenheit eines leichtbeweglichen Wasserstoffatoms begünstigt ist.

Als Ausgangsmaterialien (I) können im erfindungsgemässen Verfahren bekannte Verbindungen verwendet werden, wie z. B. 3,4,5,6-Tetrachlorphthalsäure-anhydrid, 3,4,5,6-Tetrabromphthalsäure-anhydrid, 3,4,6-Trichlorphthalsäure-anhydrid, 4,5-Dibromphthalsäure-anhydrid, 3,6-Dichlorphthalsäure-anhydrid, 4-Brom-5-chlorphthalsäure-anhydrid, 3-Chlorphthalsäure-anhydrid, 4-Chlorphthalsäure-anhydrid, 4-Jodphthalsäure-anhydrid und dgl. Die Ausgangsmaterialien der Formel (II) können hergestellt werden durch dehydratisierende Kondensation von Resorcin mit einem Arylamin, oder sie können synthetisiert werden aus einem N-Aryl-m-aminophenol der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

d. h. dass die N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenole der allgemeinen Formel (II), worin R' Wasserstoff ist, leicht hergestellt werden durch direkte N-Alkylierung einer Verbindung der Formel (IV) mit einem Alkylierungsmittel, wie einem Dialkylsulfat, Alkyl-p-toluolsulfonat oder Alkylchlorid, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder dgl., in Abwesenheit eines alkalischen Katalysator, und/oder durch Acylierung oder Arylsulfonierung der Hydroxylgruppe der Verbindung (IV) mit einem Säureanhydrid oder Säurechlorid in Gegenwart von Alkali, N-Alkylierung der acylierten oder arylsulfonierten Verbindung mit einem Alkylierungsmittel in Gegenwart eines alkalischen Katalysators, und Verseifen der so erhaltenen Verbindung (die die allgemeine Formel (II) besitzt, in der R' eine Acyl- oder Arylsulfonylgruppe darstellt); die genannten Verfahren arbeiten mit guten Ausbeuten.

Weiterhin können N-Alkyl-N-aryl-O-alkyl-m-aminophenole der allgemeinen Formel (II), worin R eine Alkylgruppe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen darstellt, ebenfalls erhalten werden, indem die Verbindung der allgemeinen Formel (IV) einer O- und N-Alkylierung gleichzeitig mit einem Alkylierungsmittel in Gegenwart eines Alkalis unterworfen wird.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in neuen Fluoran-Derivaten. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in Fluoran-Derivaten, die als Pigmentvorläufer für druckempfindliche, druckerhitzungsempfindliche und lichtempfindliche Kopierpapiere wertvoll sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung dieser wertvollen Fluoran-Derivate. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem für die Praxis geeigneten und äusserst wertvollen Verfahren zur Herstellung derselben in wirtschaftlicher Weise im Industriemaßstab.

In den folgenden Herstellungsbeispielen A bis F ist anhand spezifischer Ausführungsformen die Herstellung von typischen Verbindungen der N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenolderivate entsprechend der allgemeinen Formel (II) beschrieben.

A: N-Methyl-N-phenyl-m-aminophenol

Eine Lösung aus 74,0 g (0,4 Mol) N-Phenyl-m-aminophenol und 50,4 g (0,4 Mol) Dimethylsulfat in 150 ml Toluol wurde auf dem Dampfbad unter Rühren in einem 500 ml-Dreihalskolben hergestellt. Beim Erreichen einer Temperatur von etwa 80° C setzte die Reaktion stürmisch ein, und das Gemisch erreichte den Siedepunkt des Toluols. Anschliessend wurde noch 4 Stunden lang auf dem Dampfbad erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 43 g (0,4 Mol) Natriumcarbonat in 400 ml Wasser gegossen, und Toluol und wässrige Phase wurden getrennt. Die Toluolschicht wurde zweimal mit 150 ml warmem Wasser gewaschen, dann wurde das Toluol bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei 54 g N-Methyl-N-phenyl-m-aminophenol vom $Kp_{0,6} = 139$ bis 144° C erhalten wurden.

B: N-Äthyl-N-phenyl-m-aminophenol

Eine Lösung aus 93 g (0,5 Mol) N-Phenyl-m-aminophenol und 100 g (0,5 Mol) Äthyl-p-toluolsulfonat in 200 ml Xylol wurde auf einem Ölbad unter Rühren 4 Stunden lang am Siedepunkt des Xylols umgesetzt.

Dann wurde das Reaktionsgemisch, wie unter A beschrieben, aufgearbeitet, wobei 78 g N-Äthyl-N-phenyl-m-aminophenol vom $Kp_{0,6} = 144$ bis 148° C erhalten wurden.

C: N-Isoamyl-N-phenol-m-aminophenol

Eine Lösung aus 93 g (0,5 Mol) N-Phenyl-m-aminophenol und 76 g (0,5 Mol) Isoamylbromid in 100 ml Chlorbenzol wurde 4 Stunden lang im geschlossenen Rohr bei 150 bis 156° C zur Reaktion gebracht. Dann wurde das

Reaktionsgemisch, wie unter A beschrieben, aufgearbeitet, wobei 74 g N-Isoamyl-N-phenyl-m-aminophenol vom $Kp_{0,4} = 154$ bis $158^{\circ} C$ erhalten wurden.

D: Herstellung anderer N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenole

N-(o-Tolyl)-m-aminophenol und N-(p-Anisyl)-m-aminophenol wurden, wie unter B beschrieben, methyliert bzw. äthyliert. Ferner wurden N-(o-Anisyl)-m-aminophenyl, N-(p-Chlorphenyl)-m-aminophenol, N-(m-Chlorphenyl)-m-aminophenol, N-Diphenyl-m-aminophenol und N-(α -Naphthyl)-m-aminophenol, wie unter A beschrieben, methyliert, wobei in einer Ausbeute von etwa 60 % die folgenden N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenole erhalten wurden:

N-Methyl-N-(o-tolyl)-m-aminophenol: $Kp_{0,5} = 140$ bis $144^{\circ} C$

N-Äthyl-N-(p-anisyl)-m-aminophenol: $Kp_{0,5} = 158$ bis $162^{\circ} C$

N-Methyl-N-(o-anisyl)-m-aminophenol: $Kp_{0,5} = 151$ bis $154^{\circ} C$

N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-m-aminophenol:

$Kp_{0,3} = 143$ bis $146^{\circ} C$

N-Methyl-N-(m-chlorphenyl)-m-aminophenol:

$Kp_{0,3} = 142$ bis $144^{\circ} C$

N-Methyl-N-diphenyl-m-aminophenol:

$Kp_{0,2} = 168$ bis $172^{\circ} C$

N-Methyl-N-(α -naphthyl)-m-aminophenol:

$Kp_{0,2} = 182$ bis $186^{\circ} C$

E: Herstellung von 3-Acetyloxy- und 3-(p-Toluolsulfonyloxy)-N-methyldiphenylamin

3-Acetyloxy- bzw. 3-(p-Toluolsulfonyloxy)-diphenylamin, hergestellt durch Umsetzung von 3-Hydroxydiphenylamin mit 1 Mol Acetanhydrid oder p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin, wurden mit Dimethylsulfat in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat in Methanol methyliert, wo-

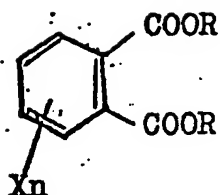
bei 3-Acetyloxy-N-methyldiphenylamin ($K_{p0,3} = 112$ bis 115°C) und 3-(p-Toluolsulfonyloxy)-N-methyldiphenylamin ($K_p = 62$ bis 64°C) in Ausbeuten von 88 bis 92 % erhalten wurden.

F: 3-Methoxy-4'-chlor-N-methyl-diphenylamin

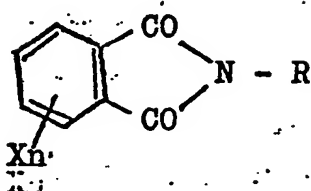
Ein Gemisch aus 88 g (0,4 Mol) 3-Hydroxy-4'-chlor-diphenylamin, 106 g (1 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat, 149 g (0,8 Mol) Methyl-p-toluolsulfonat und 300 ml Methanol wurde auf dem Dampfbad 5 Stunden lang gekocht.

Das Gemisch wurde dann in eine grosse Menge Wasser gegossen und mit 500 ml Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt wurde das Toluol bei vermindertem Druck abdestilliert, dann wurde der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei 62 g 3-Methoxy-4'-chlor-N-methyldiphenylamin vom $K_{p0,3} = 138$ bis 142°C erhalten wurden.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (III) kann auch erfolgen, indem man ein Phthalsäureanhydrid der Formel (I) mit einem N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenol der Formel (II) in Gegenwart eines Kondensationsmittels, wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Zinkchlorid erhitzt. Die Umsetzung kann bei 60 bis 200°C , vorzugsweise bei 170 bis 200°C bei Reaktionszeiten von 1 bis 6 Stunden vorgenommen werden. Verwendet man anstelle des Phthalsäureanhydrids der Formel (I) eine Verbindung der folgenden Formeln V oder VI, so werden ebenfalls Fluoranverbindungen der allgemeinen Formel III erhalten.



(V)



(VI)

In den obigen Formeln bedeutet X ein Halogenatom, n eine ganze Zahl von 1 bis 4, R ein Wasserstoffatom, Alkalimetall, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, einen Aralkylrest, eine Acylgruppe oder Arylsulfonylgruppe.

Es wird angenommen, dass dieses Verfahren über das Phthalsäureanhydrid der Formel (I) verläuft, das während der Umsetzung gebildet wird, und das N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenol der allgemeinen Formel (II).

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

3',6'-Bis-(N-methyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran

Ein Gemisch aus 20 g N-Methyl-N-phenyl-m-amino-phenol, 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 15 g p-Toluolsulfonsäure wurde 2 Stunden lang bei 160 bis 163° C, 1 1/2 Stunden lang bei 170 bis 174° C und 1 1/2 Stunden lang bei 180 bis 185° C unter Rühren auf einem Ölbad umgesetzt. Das entstandene Pigmentsalz wurde in Methanol gelöst und die Lösung wurde in eine grosse Menge Wasser gegossen. Das sich abscheidende Pigmentsalz wurde abfiltriert, dann wurde der Filterkuchen unter kräftigem Rühren einer Suspension von 300 ml 3%iger, wässriger Natriumhydroxidlösung und 300 ml Toluol zugesetzt, um das Salz nach Neutralisierung in Toluol zu lösen.

Die Toluolschicht wurde dann abgetrennt, mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und bei vermindertem Druck vom Toluol befreit, Der sirupöse Rückstand wurde mit wenig Aceton vermischt und abgekühlt, wobei 16,8 g d 3',6'-Bis-(N-methyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in Form schwach grau-blauer Kristalle vom Schmelzpunkt 240 bis 241° C erhalten wurden.

Die Toluollösung dieser Verbindung war völlig farblos, wurde jedoch bei Berührung mit einem Elektronen aufnehmenden Stoff, wie saurem Ton, Benzolsulfonsäure oder Salzsäure, schwach purpurbau gefärbt.

Beispiel 2

3',6'-Bis-(N-äthyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran

Ein Gemisch aus 21,3 g N-Äthyl-N-phenyl-m-aminophenol; 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 20 g Zinkchlorid wurde 5 Stunden lang bei 180 bis 190° C umgesetzt. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei 12,3 g 3',6'-Bis-(N-äthyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in Form schwach grau-blauer Kristalle vom Schmelzpunkt 225° C erhalten wurden. Bei Berührung mit einer Elektronen aufnehmenden Verbindung wurde diese Verbindung, wie die Verbindung von Beispiel 1, schwach purpurblau.

Beispiel 3

3',6'-Bis-/N-methyl-N-(o-tolyl)-amino/-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran

Ein Gemisch aus 21,3 g N-Methyl-N-(o-tolyl)-m-aminophenol, 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 15 g p-Toluolsulfonsäure und 5 g Zinkchlorid wurde 5 Stunden lang bei 170 bis 180° C umgesetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 15,8 g 3',6'-Bis-/N-methyl-N-(o-tolyl)-amino/-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in Form schwach purpurfarbener Kristalle vom Schmelzpunkt 259 bis 261° C erhalten wurden.

Diese Verbindung entwickelt bei Berührung mit einem Elektronenakzeptor eine Purpurfärbung.

Beispiel 4

3',6'-Bis- \overline{N} -methyl-N-(o-anisyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran

Ein Gemisch aus 22,9 g N-Methyl-N-(o-anisyl)-m-aminophenol, 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 15 g p-Toluolsulfonsäure und 5 g Phosphorsäureanhydrid wurde 4 Stunden lang bei 165 bis 175° C zur Reaktion gebracht. Dann wurde das Gemisch wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 18,2 g 3',6'-Bis- \overline{N} -methyl-N-(o-anisyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluran in Form schwach purpurfarbener Kristalle vom Schmelzpunkt 213° C erhalten wurden. Diese Verbindung entwickelte bei Kontakt mit einem Elektronenakzeptor eine purpurblaue Färbung.

Beispiel 5

3',6'-Bis- \overline{N} -methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran

Ein Gemisch aus 23,4 g N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-m-aminophenol, 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 10 g Zinkchlorid, 10 g 85%iger Phosphorsäure und 5 g Phosphorsäureanhydrid wurde 3 Stunden lang bei 185 bis 195° C umgesetzt. Dann wurde wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 13,3 g 3',6'-Bis- \overline{N} -methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 223° C erhalten wurden.

Diese Verbindung entwickelte bei Kontakt mit einem Elektronenakzeptor eine blaue Färbung.

Beispiel 6

3',6'-Bis- N -äthyl-N-(p-anisyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran

Ein Gemisch aus 24,3 g N-Äthyl-N-(p-anisyl)-m-aminophenol, 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 30 g Polyphosphorsäure wurde 2 Stunden lang bei 120 bis 125° C, 1 1/2 Stunden lang bei 140 bis 145° C und 1 Stunde lang bei 160 bis 165° C zur Umsetzung gebracht. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 15,3 g 3',6'-Bis- N -äthyl-N-(p-anisyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in Form blass grau-blauer Kristalle vom Schmelzphnkt 231 bis 232° C erhalten wurden.

Diese Verbindung entwickelte bei Kontakt mit einem Elektronenakzeptor eine blaue Färbung.

Beispiel 7

3',6'-Bis- N -methyl-N-(m-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran

Ein Gemisch aus 23,4 g N-Methyl-N-(m-chlorphenyl)-m-aminophenol, 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 20 g 80%iger Schwefelsäure und 20 g Polyphosphorsäure wurde 3 Stunden lang bei 120 bis 130° C und 1 Stunde lang bei 140 bis 145° C umgesetzt. Dann wurde das Gemisch wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 8,7 g 3',6'-Bis- N -methyl-N-(m-chlorphenyl)-amino-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 160 bis 162° C erhalten wurden. Diese Verbindung entwickelte bei Kontakt mit einem Elektronen aufnehmenden Material eine purpurblaue Färbung.

Beispiel 8

3',6'-Bis- \angle N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino7-
4,5,6,7-tetrabrom-fluoran

Ein Gemisch aus 23,2 g N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-m-aminophenol, 23,2 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 30 g p-Toluolsulfonsäure und 5 g Phosphorsäureanhydrid wurde 4 Stunden lang bei 170 bis 175° C umgesetzt.

Dann wurde wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 21,6 g 3',6'-Bis- \angle N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino7-4,5,6,7-tetrabrom-fluoran in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 248 bis 250° C erhalten wurden. Diese Verbindung entwickelte bei Kontakt mit einem Elektronen aufnehmenden Material eine blaue Färbung.

Beispiel 9

3',6'-Bis- \angle N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino7-4,7-dichlor-fluoran

Ein Gemisch aus 23,4 g N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-m-aminophenol, 10,8 g 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid, 15 g p-Toluolsulfonsäure, 19 g Zinkchlorid und 3 g Phosphorsäureanhydrid wurde 2 Stunden lang bei 175 bis 180° C und 2 Stunden lang bei 190 bis 195° C umgesetzt.

Dann wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 18,4 g 3',6'-Bis- \angle N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino7-4,7-dichlor-fluoran in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 200 bis 202° C erhalten wurden.

Diese Verbindung entwickelte bei Berührung mit einem Elektronen aufnehmenden Material eine schwache purpurblaue Färbung.

Beispiel 10

3',6'-Bis-(N-isoamyl-N-phenylamino)-5(oder 6)-jod-fluoran

Ein Gemisch aus 25,5 g N-Isoamyl-N-phenyl-m-amino-phenol, 13,7 g 4-Jodphthalsäureanhydrid, 15 g p-Toluolsulfonsäure und 15 g Polyphosphorsäure wurde 5 Stunden lang bei 160 bis 170° C umgesetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt, wobei 12,5 g eines Gemischs aus 3',6'-Bis-(N-isoamyl-N-phenylamino)-5-jod-fluoran und 3',6'-Bis-(n-isoamyl-N-phenylamino)-6-jod-fluoran als schwach purpurfarbene Kristalle, die bei 88 bis 102° C schmolzen, erhalten wurden. Diese Verbindung entwickelte bei Berührung mit einem Elektronen aufnehmenden Stoff eine Purpurfärbung.

Beispiel 11

3',6'-Bis-[N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino]-5(oder 6)-brom-6(oder 5)-chlor-fluoran

Ein Gemisch aus 23,4 g N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-m-aminophenol, 13,1 g 4-Brom-5-chlorphthalsäureanhydrid, 15 g Zinkchlorid und 15 g Polyphosphorsäure wurde bei 160 bis 170° C 5 Stunden lang umgesetzt.

Dann wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 13,8 g eines Gemischs aus 3',6'-Bis-[N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino]-5-brom-6-chlor-fluoran und 3',6'-Bis-[N-methyl-N-(p-chlorphenyl)-amino]-6-brom-5-chlor-fluoran in Form farbloser Kristalle vom Schmelzbereich 143 bis 152° C erhalten wurden.

BAD ORIGINAL

Dieses Gemisch entwickelte bei Kontakt mit einem Elektronen aufnehmenden Material eine Purpurfärbung.

Beispiel 12

3',6'-Bis-(N-methyl-N-diphenylamino)-5-(oder 6)-brom-6-(oder 5)-chlor-fluoran

Ein Gemisch aus 27,5 g N-Methyl-N-diphenyl-m-aminophenol, 13,1 g 4-Bromphthalsäureanhydrid, 20 g p-Toluolsulfonsäure und 5 g Phosphorsäureanhydrid wurde 3 Stunden lang bei 175 bis 180° C und 2 Stunden lang bei 190 bis 200° C umgesetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet, wobei 15,6 g eines Gemischs aus 3',6'-Bis-(N-methyl-N-diphenylamino)-5-brom-6-chlor-fluoran und 3',6'-Bis-(N-methyl-N-diphenylamino)-6-brom-5-chlor-fluoran in Form farbloser Kristalle vom Schmelzbereich 178 bis 188° C erhalten wurden.

Dieses Gemisch entwickelte beim Kontakt mit Elektronen aufnehmenden Stoffen eine blaustichige Purpurfärbung.

Beispiel 13

3',6'-Bis- \overline{N} -methyl-N-(α -naphthyl)-amino-5(oder 6)-brom-6(oder 5)-chlor-fluoran

Das Verfahren von Beispiel 12 wurde wiederholt, wobei jedoch als Ausgangsmaterial 32,6 g N-Methyl-N-(α -naphthyl)-m-aminophenol verwendet wurden. Man erhielt 18,8 g eines Gemischs aus 3',6'-Bis- \overline{N} -methyl-N-(α -naphthyl)-amino-5-brom-6-chlor-fluoran und 3',6'-Bis- \overline{N} -methyl-N-(α -naphthyl)-amino-6-brom-5-chlor-fluoran in Form farbloser Kristalle, die bei 204 bis 212° C

schmolzen. Dieses Gemisch entwickelte bei Kontakt mit Elektronen aufnehmenden Materialien eine nach purpurgehende Blaufärbung.

Beispiel 14

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 15,2 g Tetrachlorphthalsäure, 16,6 g Tetrachlorphthalsäure-dimethylester, 14,3 g Tetrachlorphthalimid bzw. 16,2 g Tetrachlorphthalimidkalium anstelle von 14,3 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid. In allen Fällen wurde das 3',6'-Bis-(N-methyl-N-phenylamino)-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in nahezu derselben Ausbeute (48 bis 54 %) erhalten.

Es wird daher angenommen, dass während der Reaktion gebildetes Tetrachlorphthalsäureanhydrid die Kondensationsreaktion mit dem N-Methyl-N-phenyl-m-aminophenol eingeht.

Die obigen Tetrachlorphthalsäureanhydride wurden im allgemeinen aus dem Anhydrid hergestellt, und daher ist die Arbeitsweise gemäss Beispiel 14 aus wirtschaftlichen Gründen nachteiligt.

Beispiel 15

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt unter Verwendung von 23,1 g 3-Acetyloxy-N-methyl-diphenylamin bzw. 35,3 g 3-(p-Toluolsulfonyloxy)-N-methyldiphenylamin anstelle der 20 g N-Methyl-N-phenyl-m-aminophenol. Dabei wurde das 3',6'-Bis-(N-methyl-N-phenylamin)-4,5,6,7-tetrachlor-fluoran in nahezu derselben Ausbeute von 52 bis 55 % erhalten.

Da 3-Acetyloxy-N-methyldiphenylamin und 3-(p-

Toluolsulfonyloxy)-N-methyldiphenylamin leichter herstellbar sind als N-Methyl-N-phenyl-m-aminophenol, ist die obige Arbeitsweise vorteilhafter.

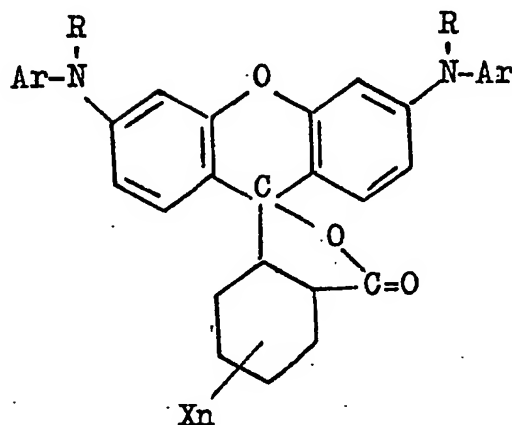
Beispiel 16

Das Verfahren von Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 24,8 g 3-Methoxy-4'-chlor-N-methyldiphenylamin anstelle der 23,4 g N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-m-aminophenol. Dabei wurden 9,8 g der Verbindung gemäss Beispiel 5 erhalten.

Die Ausbeute lag somit etwas unter der Ausbeute von Beispiel 5. Die Herstellung des Ausgangsmaterials 3-Methoxy-4'-chlor-N-methyldiphenylamin ist jedoch einfacher als die Herstellung des Ausgangsmaterials von Beispiel 5, nämlich N-Methyl-N-(p-chlorphenyl)-m-aminophenol.

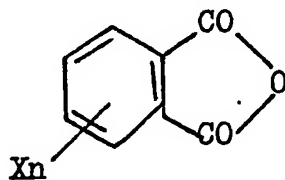
Patentansprüche

1. Verbindung der folgenden Formel

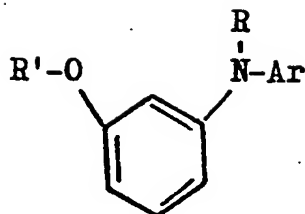


in der R einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Ar einen Arylrest, X ein Halogenatom und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von Fluoranverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phthalsäureanhydrid der Formel (I)



in der X ein Halogenatom und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit einem N-Alkyl-N-aryl-m-aminophenol der allgemeinen Formel (II)



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Ar einen Arylrest und R' ein Wasserstoffatom, einen Acylrest, Arylsulfonylrest, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Aralkylgruppe bedeuten, kondensiert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines Kondensationsmittels arbeitet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kondensationsmittel Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Polyphosphorsäure oder Zinkchlorid verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen zwischen 60 und 200° C mit Reaktionszeiten zwischen 1 und 6 Stunden arbeitet.